



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 56 878 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 08 G 18/79
C 08 L 75/04
C 08 J 3/24
C 08 K 5/56

②① Aktenzeichen: 198 56 878.9
②② Anmeldetag: 10. 12. 1998
④③ Offenlegungstag: 15. 6. 2000

DA

DE 198 56 878 A 1

⑦① Anmelder:
Institut für Polymerforschung Dresden eV, 01069
Dresden, DE

⑦④ Vertreter:
Rauschenbach, M., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 01187
Dresden

⑦② Erfinder:
Lehmann, Frank, 01099 Dresden, DE;
Gedan-Smolka, Michaela, Dr., 01990 Ortrand, DE;
Lehmann, Dieter, Dr., 01640 Coswig, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE 23 12 391 C2
EP 08 03 524 A1
EP 06 39 598 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑤④ Härtbare uretdiongruppenhaltige Massen und ein Verfahren zu ihrer Herstellung und Verarbeitung sowie ihre Verwendung
- ⑤⑦ Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft härtbare Massen, wie sie für die Herstellung von Lacken eingesetzt werden können.
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Massen zur Verfügung zu stellen, die bei niedrigeren Temperaturen in gleicher Zeit aushärten.
Die Aufgabe wird gelöst durch härtbare, uretdiongruppenhaltige Massen, enthaltend (A) eine Bindemittel-Komponente, wobei (A1) diese entweder frei von Carboxylgruppen ist, oder (A2) die Konzentration an Carboxylgruppen kleiner ist als die des Katalysators (C) oder (A3) bei einer höheren Konzentration eine Menge an reaktivem Agens zugegeben wird, und (B) eine Urettdiongruppen aufweisende Polyadditionsverbindung und (C) mindestens einen Lewissäure-Katalysator.
Die Aufgabe wird weiterhin durch ein Verfahren zur Herstellung derartiger Massen gelöst, bei dem die Ausgangsstoffe in Lösung und/oder in Schmelze homogenisiert werden, danach schnell abgekühlt wird und anschließend die Weiterverarbeitung zur vollständigen Vernetzung durchgeführt wird.

DE 198 56 878 A 1

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft härtbare Massen, wie sie beispielsweise für die Herstellung von Lacken eingesetzt werden können und ein Verfahren zu ihrer Herstellung und Verarbeitung.

Die Blockierung von Isocyanaten mittels Dimerisierung zu Uretdionen stellt eine effektive Methode dar, Isocyanatgruppen vor vorzeitiger Reaktion zu schützen. Ein wichtiges Einsatzgebiet von Uretdiongruppenhaltigen Härtern stellt die Beschichtung hitzeresistenter Substrate, speziell mit Pulverlacken, dar.

Pulverlacke sind frei von Lösemitteln und demzufolge weitgehend frei von schädlichen Emissionen und sie besitzen ein sehr hohes Lackieräquivalent. Die Pulverlackierung stellt somit ein sehr umweltfreundliches und wirtschaftliches Beschichtungsverfahren dar.

Beschichtungen auf Polyurethanbasis zeichnen sich durch besondere Licht- und Wetterbeständigkeit und hervorragende optische Eigenschaften aus. Die heute in der Praxis angewandten Polyurethanpulverlacke basieren auf festen Hydroxylgruppen tragenden Polyestern sowie festen aliphatischen bzw. cycloaliphatischen Polyisocyanaten, deren Isocyanatfunktionen durch externe, niedermolekulare Verkappungsmittel vor vorzeitiger Reaktion geschützt werden. Diese Verkappungsmittel entweichen zumindest teilweise während der thermischen Aushärtung des Pulverlackes. Diese Emissionen laufen der prinzipiellen Emissionsfreiheit von Pulverlackformulierungen entgegen und bedingen aus Gründen von Ökologie und Arbeitsplatzhygiene besondere Vorkehrungen.

Durch den Einsatz von Uretdiongruppenhaltigen Vernetzern (z. B. DE 23 12 391 OS, EP 045 998 A1, EP 669 353 A1) besteht die Möglichkeit derartige Emissionen niedermolekularer Substanzen zu vermeiden. Aufgrund der geringen Reaktivität der intern blockierten Isocyanatgruppen ist der Einsatz entsprechender Uretdiongruppenhaltiger Härter bis zum heutigen Tag begrenzt, da die zur Aushärtung notwendigen Temperaturen größer 160°C zu hoch liegen und/oder die zur Aushärtung notwendige Zeit zu lang ist. Mit Blick auf die Kosten für Energie und die Möglichkeit thermolabile Substrate (z. B. Kunststoffe oder Holz) zu beschichten, ist es notwendig, die Reaktivität derartiger Systeme zu erhöhen.

Es wurden verschiedene Versuche unternommen, die Aushärtung von Polyurethan-Massen auf Basis von Uretdiongruppenhaltigen Härtern durch den Einsatz von Katalysatoren zu beschleunigen. Es wurde eine Reihe von Verbindungen vorgeschlagen, wie die aus der Polyurethanchemie bekannten metallorganischen Katalysatoren, wie Zinn(II)-acetat, Zinn(II)-octoat, Zinn(II)-ethylcaproat, Zinn(II)-laurat, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinmaleat (z. B. EP 045 994 A1, EP 045 998 A1, WO 91/07452 oder DE 24 20 475), Eisen(III)-chlorid, Zinkchlorid, Zink-2-ethylcaproat und Molybdänglykolat oder tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Methylpyridin, Benzyldimethylamin, N,N'-Endoethylenpiperazin, N-Methylpiperidin, Pentamethyldiethylentriamin, N,N-Dimethylaminocyclohexan und N,N'-Dimethylpiperazin (z. B. EP 639 598 A1).

In der Praxis kommen im allgemeinen zinnorganische Verbindungen der genannten Art zum Einsatz. Die mit diesen Katalysatoren erreichbaren Reaktivitätserhöhungen genügen noch nicht den Ansprüchen an, bei niedrigen Temperaturen aushärtende Massen.

In HP 803 524 A1 werden N,N'-trisubstituierte Amidine enthaltende Verbindungen als Spaltungskatalysatoren beschrieben. Gegenstand dieses Standes der Technik ist ein Polyurethan-Pulverlack, der eine Hydroxylgruppen aufweisende Bindemittelkomponente, eine Uretdiongruppen und gegebenenfalls freie Isocyanatgruppen aufweisende Polyadditionsverbindung auf Basis aliphatischer und/oder cycloaliphatischer Diisocyanate, mindestens einen N,N,N'-trisubstituierte Amidinstrukturen enthaltenden Katalysator mit einem Amidinruppgehalt (berechnet als CN₂; Molekulargewicht = 40) von 12,0 bis 47,0 Gew.-%, gegebenenfalls weitere aus der Polyurethanchemie bekannte Katalysatoren und gegebenenfalls weitere aus der Pulverlacktechnologie bekannte Hilfs- und Zusatzstoffe enthält. Die Hydroxylgruppen aufweisende Bindemittelkomponente wird in dem Pulverlack in solchen Mengen eingesetzt, daß auf jede Hydroxylgruppe der Bindemittelkomponente 0,6 bis 1,4, vorzugsweise 0,8 bis 1,2 Isocyanatgruppen der Uretdiongruppen und gegebenenfalls freie Isocyanatgruppen aufweisenden Polyadditionsverbindung entfallen, wobei unter Isocyanatgruppen die Summe aus in dimerer Form als Uretdiongruppen vorliegenden Isocyanatgruppen und freien Isocyanatgruppen verstanden wird.

In der Veröffentlichung werden mögliche Härtungstemperaturen ab 130°C genannt. Den Ausführungsbeispielen ist jedoch zu entnehmen, daß bei Härtungstemperaturen bis 170°C keine qualitativ hochwertigen Beschichtungen erhalten wurden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nun, Uretdiongruppenhaltige Massen mit höherer Reaktivität zur Verfügung zu stellen, die bei niedrigeren Temperaturen in gleicher Zeit oder bei gleichen Temperaturen in deutlich kürzerer Zeit als die bislang bekannten, Uretdionhärter enthaltenden Massen aushärten.

Die Aufgabe wird durch die Erfindung nach den Ansprüchen 1 und 11 gelöst. Weiterbildungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

Mit der Bereitstellung der erfindungsgemäßen Massen konnte diese Aufgabe gelöst werden. Die erfindungsgemäßen Massen basieren auf der Tatsache, daß unter den erfindungsgemäßen Bedingungen Lewisäure-Katalysatoren, insbesondere metallorganische Verbindungen die Umsetzung von Uretdiongruppen mit Hydroxylgruppen so stark beschleunigen, daß sich mit ihrer Hilfe unter Verwendung der bekannten Uretdionhärter Massen herstellen lassen, die bereits bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen in gleicher Zeit oder bei gleichen Temperaturen in deutlich kürzerer Zeit als die bislang bekannten, Uretdionhärter enthaltenden Massen aushärten.

Die Erfindung betrifft bei niedrigen Temperaturen aushärtbare Uretdiongruppenhaltige Massen, enthaltend A) eine Hydroxylgruppen aufweisende Bindemittelkomponente, B) eine Uretdiongruppen und gegebenenfalls freie Isocyanatgruppen aufweisende Polyadditionsverbindung als Vernetzer, C) mindestens einen aktiven oder reaktiv aktivierbaren Lewisäure-Katalysator, gegebenenfalls D) weitere aus der Polyurethanchemie bekannte Katalysatoren und gegebenenfalls E) an sich bekannte Hilfs- und Zusatzmittel, mit der Maßgabe, daß (A1) die Bindemittelkomponente frei von Carboxylgruppen ist, oder (A2) die Konzentration an Carboxylgruppen kleiner ist als die Konzentration an aktivem Katalysator (C) oder (A3) bei einer höheren Konzentration an Carboxylgruppen gegenüber der eingesetzten Katalysatorkonzentration (C) eine solche Menge an reaktivem Agens, wie z. B. Epoxyverbindung oder Oxazolin zugegeben wird, die zur Blockie-

zung der Menge an Carboxylgruppen notwendig ist, um eine notwendige Konzentration an aktivem Katalysator (C) zu realisieren.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der Massen zur Beschichtung von hitzeresistenten und thermolabilen Substraten, zur Verkapselung von Bauteilen, als verarbeitbare, härtbare Formmasse und als thermisch härtbare Spachtelmasse.

Bei der, in den erfindungsgemäßen Massen enthaltenen Komponente A) handelt es sich um beliebige Hydroxylgruppen aufweisende Bindemittel mit einer OH-Zahl von 25 bis 400, vorzugsweise von 25 bis 200 und einem mittleren Molekulargewicht von 400 bis 20.000, vorzugsweise von 1.000 bis 10.000, die oberhalb der Reaktions- oder Verarbeitungstemperatur in flüssiger oder viskoser Form vorliegt. Derartige Bindemittel sind beispielsweise hydroxylgruppenhaltige Polyester, Polyacrylate, Polyether oder Polyurethane aber auch beliebige Mischungen solcher Harze.

Bei der in den erfindungsgemäßen Massen enthaltenen Komponente B) handelt es sich um eine oberhalb der Reaktions- oder Verarbeitungstemperatur in flüssiger oder viskoser Form vorliegende, Uretdiongruppen und gegebenenfalls freie Isocyanatgruppen aufweisende Polyadditionsverbindung auf der Basis aliphatischer und/oder cycloaliphatischer Diisocyanate, insbesondere um solche auf Basis von 1,6-Hexamethyldiisocyanat (HDI), 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI), 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 1,3-Diisocyanato-2(4)-methylcyclohexan oder beliebiger Gemische dieser Diisocyanate, wobei HDI und IPDI bevorzugt sind.

Die Komponente B) wird in den erfindungsgemäßen Massen in solchen Mengen eingesetzt, daß auf jede Hydroxylgruppe der Bindemittelkomponente A) 0,8 bis 2,4, vorzugsweise 0,9 bis 2, 2 Isocyanatgruppen der Komponente B) entfallen, wobei unter Isocyanatgruppen der Komponente B) die Summe aus in dimerer Form als Uretdiongruppen vorliegenden Isocyanatgruppen und freien Isocyanatgruppen verstanden wird.

Zur Beschleunigung der Aushärtung enthalten die erfindungsgemäßen Massen Lewissäure-Katalysatoren C), vorzugsweise metallorganische Verbindungen wie z. B. vom Zinn- und/oder Zink- und/oder Cadmium- und/oder Eisen- und/oder Mangan- und/oder Molybdän- und/oder Aluminium- und/oder Kobalt- und/oder Zirkoniumtyp in Abwesenheit oder in Gegenwart von tertiären Amin- und/oder anwesenden oder sich reaktiv bildenden Ammonium- und/oder N,N,N'-trisubstituierte Amidin- und/oder anwesenden oder sich reaktiv bildenden Phosphonium- und/oder Imidazol- und/oder Epoxyverbindungen zur Aktivierung oder Erhöhung der Katalysatorwirkung.

Einsetzbare Katalysatoren C) sind metallorganische Verbindungen der allgemeinen Formel



in welcher

Me = Metall

R = Alkylrest und

X = Carboxylatrest bedeutet,

sowie metallorganische Verbindungen der allgemeinen Formel



in welcher

Me = Metall

R = Alkylrest und

Y = Alkoholatrest bedeutet,

sowie metallorganische Verbindungen der allgemeinen Formel



in welcher

Me = Metall

Z = Acetylacetonatrest und

n = 2 oder 3 bedeutet,

oder beliebige Mischungen solcher metallorganischer Katalysatoren.

Einsetzbare Katalysatoren C) sind auch die Derivate der oben genannten Verbindungen aus Folgereaktionen, wie z. B. Hydrolyse- und Zersetzungsprodukte oder beliebige Mischungen dieser Derivate oder beliebige Mischungen der oben genannten Katalysatoren mit diesen Derivaten.

Die Katalysatoren C) kommen in den erfindungsgemäßen Massen in einer Menge von 0,01 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 3,0 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten A) bis D) zum Einsatz.

Gegebenenfalls können in den erfindungsgemäßen Massen als weitere Katalysatoren D) aus der Polyurethanchemie bekannte Verbindungen mitverwendet werden.

Gegebenenfalls können die erfindungsgemäßen Massen an sich bekannte Hilfs- und Zusatzmittel (E) enthalten, wie z. B. Verlaufsmittel, Lichtschutzmittel, UV-Absorber, Pigmente, oder auch Farbstabilisatoren.

Die Homogenisierung der einzelnen Massebestandteile erfolgt durch Mischen der Komponenten in Schmelze, vorzugsweise in einem Laborkneter, Co-Kneter oder Extruder. Temperatur und/oder Mischzeit und/oder Drehzahl werden so eingestellt, daß während der Homogenisierung im wesentlichen noch keine Verzweigungs- oder Polymeraufbaureaktionen stattfinden. Im Laborkneter erfolgt beispielsweise zunächst ein Aufschmelzen der Komponente A. Danach erfolgt schrittweise die Zugabe der Komponenten B und E. Zuletzt erfolgt die Dosierung des Katalysators C oder Katalysatorgemisches C und D, vorzugsweise als Batch. Für die Homogenisierung in einem Co-Kneter oder im Extruder werden beispielsweise alle Komponenten gründlich gemischt und anschließend im Co-Kneter oder Extruder homogenisiert. Die Homogenisierung der Komponenten erfolgt bei Massetemperaturen zwischen 50 und 110°C bevorzugt zwischen 70 und

100°C und dauert bis 30 min. Zur Erzielung einer optimalen Durchmischung kann im Co-Knetter oder im Extruder eine zweimalige Extrusion vorteilhaft sein, wobei die Komponente C gegebenenfalls auch erst im zweiten Extrusionsschritt zugegeben werden kann. Die homogenisierte Masse wird nachfolgend durch schnelles Abkühlen zum Erstarren gebracht. Dies erfolgt durch Aufbringen der Schmelze auf ein Kühlband oder Einbringen in flüssigen Stickstoff. Die erstarrte Masse wird gebrochen und zerkleinert oder bei Pulverlacken anschließend mit einer Sichter mühle zu Pulver mit einer Teilchengröße < 90 µm vermahlen.

Die Homogenisierung der Komponenten kann auch in Lösung erfolgen. Die Homogenisierungstemperatur liegt dabei oberhalb Raumtemperatur und übersteigt im wesentlichen nicht 110°C. Vorteilhafterweise liegt hier mindestens eine der Komponenten (A-E), bevorzugt A und/oder B, in flüssiger Form vor, in der mindestens eine der anderen Komponenten löslich ist. Die homogenisierte Masse wird nachfolgend durch Abschrecken schlagartig auf Temperaturen von mindestens 20 K unter Mischungstemperatur abgekühlt und kann danach bis zur Verarbeitung gelagert werden.

Es sind hochreaktive, thermisch härtbare Systeme herstellbar, bei denen die reaktiven Komponenten einschließlich Katalysatoren und gegebenenfalls verwendungsbedingt anderen Zusatzstoffen beispielsweise durch Schmelzeextrusion homogenisiert und anschließend zerkleinert und/oder pulverisiert werden und über eine ausreichend hohe Lagerstabilität verfügen.

Bei Weiterverarbeitung der erfindungsgemäßen Massen zur Beschichtung, können die so hergestellten Pulverlackformulierungen nach üblichen Beschichtungsverfahren, wie z. B. elektrostatischem Pulversprühen oder Wirbelsintern, auf die zu beschichtenden Substrate aufgebracht werden. Die Härtung der Überzüge erfolgt durch Erhitzen auf Temperaturen von 110 bis 190°C, vorzugsweise auf Temperaturen von 120 bis 160°C, bis eine vollständige Vernetzung erreicht und über DSC-Messungen im wesentlichen keine Reaktionswärme mehr nachweisbar ist. Die Temperaturerhöhung erfolgt dabei linear und/oder nichtlinear und/oder die Temperatur wird bei Reaktionstemperatur konstant gehalten. Bei höheren Temperaturen, die den Härtungstemperaturen des Standes der Technik entsprechen, erfolgt eine Härtung in deutlich kürzerer Zeit. Andererseits kann erfindungsgemäß die Härtung bei deutlich niedrigeren Temperaturen erreicht werden.

Erfindungsgemäß können beliebige hitzeresistente Substrate, wie beispielsweise Glas oder Metalle, aber auch thermolabile Substrate wie Kunststoffe oder Holz beschichtet werden.

Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Katalysatoren unter den beschriebenen Bedingungen ist die Umsetzung der Uretdiongruppen enthaltenden Härter mit Hydroxylgruppen enthaltenden Bindemittelkomponenten bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen möglich.

Ist der Carboxylgruppengehalt der Bindemittelkomponente B) gleich oder größer als der Gehalt an Katalysator C), gelingt es durch Zugabe z. B. von Epoxyverbindung eine ausreichende Menge an Carboxylgruppen zu blockieren, so daß eine katalytisch wirksame Konzentration an aktivem Katalysator C) entsteht.

Zwar ist die Verwendung von Dialkylzinndicarboxylaten als Katalysatoren für die Vernetzung hydroxylgruppenhaltiger Binder mit uretdiongruppenhaltigen Härtern nach dem Stand der Technik bekannt, unter den beschriebenen Bedingungen ist aber keine katalytische Aktivität der beschriebenen metallorganischen Verbindungen auf die Umsetzung der Uretdionfunktion nachweisbar. Die im Vergleich zu unkatalysierten Massen erniedrigten Härtungstemperaturen der im Stand der Technik beschriebenen Uretdiongruppen enthaltende Massen ist vielmehr auf eine Beschleunigung der Umsetzung der thermisch aus den Uretdionringen regenerierten Isocyanatgruppen mit Hydroxylgruppen zurückzuführen.

Im weiteren wird die Erfindung an Ausführungsbeispielen näher erläutert. Dabei ist in Beispiel 1 der Stand der Technik in Form einer unkatalysierten Zusammensetzung dargestellt.

Beispiele

In einem Laborknetter werden die Verbindungen (A) und (B) homogenisiert. Die Kneterkammertemperatur wird so eingestellt, daß die Massetemperatur 90°C nicht wesentlich überschreitet. Zu dieser Masse werden nacheinander die Verbindungen (E), (D) und (C) zugegeben.

Die Zusammensetzungen der Beispielmischungen sind in Tabelle 1 angegeben. Die Eigenschaften der eingesetzten Komponenten sind in Tabelle 2 angegeben.

Die homogenisierten Massen werden durch Einbringen in flüssigen Stickstoff abgeschreckt. Die abgeschreckten Massen werden in einer Labormühle unter Kühlung zerkleinert und bei 30°C im Vakuum getrocknet. Die Charakterisierung der Proben erfolgt mittels Differential Scanning Calorimetrie (DSC). Die Untersuchungen erfolgten dynamisch in einem Temperaturbereich von 40 bis 260°C bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Beispielmischungen

Komponenten/Beispiel	1	2	3	4	5	6
(A) Hydroxylterminierter Polyester	75,7	75,7	75,7	75,7	75,7	75,7
(A3) Triglycidylisocyanurat	-	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9
(B) Uretdiongruppen enthaltende Polyadditionsverbindung	24,3	24,3	24,3	24,3	24,3	24,3
(C) Dibutylzinndilaurat	-	1,0	-	-	-	-
(C) Dibutylzinndibutylat	-	-	1,0	-	-	-
(C) Zinkacetylacetonat	-	-	-	1,0	1,0	1,0
(D) Benzyltrimethylammoniumchlorid	-	-	-	-	1,0	1,0
(E) Acronal 4F	-	-	-	-	-	0,6

* alle Angaben sind in Gew.-%

Tabelle 2

Eigenschaften der in den Beispielen eingesetzten Komponenten

Komponente	OH-Zahl	COOH-Zahl	Isocyanat-Equivalent	T _m (°C)
Hydroxylterminierter Polyester	30	≤5	-	56
Triglycidylisocyanurat	-	-	-	98
Uretdiongruppen enthaltende Polyadditionsverbindung	-	-	310	54

Tabelle 3

Ergebnisse der thermischen Untersuchungen (dynamisch)

5	Beispiel	1	2	3	4	5	6
10	Beginn der Reaktion T_{onset} (°C)	184,2	144,0	134,9	131,0	128,2	123,6
15	Reaktionsmaximum T_{max} (°C)	211,8	164,6	160,3	145,3	145,2	141,6

Tabelle 4

Ergebnisse der thermischen Untersuchungen (isotherm)

25	Beispiel	1	2	3	4	5
30	Reaktionstemperatur	150	150	150	130	130
35	Reaktionszeit (min) bis zur weitgehend vollst. Vernetzung	- *)	17	16	12	12

*) keine nennenswerte Vernetzung eingetreten

Patentansprüche

1. Härtbare, uretdiongruppenhaltige Massen, enthaltend (A) eine, endständige und/oder seitenständige Hydroxylgruppen aufweisende, lineare oder verzweigte Bindemittel-Komponente mit einer OH-Zahl von 25 bis 400, bevorzugt von 25 bis 200 und einem mittleren Molekulargewicht von 400 bis 20.000, bevorzugt von 1.000 bis 10.000, die oberhalb der Reaktions- oder Verarbeitungstemperatur in flüssiger oder viskoser Form vorliegt, wobei (A1) entweder die Bindemittelkomponente frei von Carboxylgruppen ist, oder (A2) die Konzentration an Carboxylgruppen kleiner ist als die Konzentration an aktivem Katalysator (C) oder (A3) bei einer höheren Konzentration an Carboxylgruppen gegenüber der eingesetzten Katalysatorkonzentration (C) eine solche Menge reaktivem Agens zugegeben wird, die zur Blockierung der Menge an Carboxylgruppen notwendig ist, um eine notwendige Konzentration an aktivem Katalysator (C) zu realisieren, und (B) eine oberhalb der Reaktions- oder Verarbeitungstemperatur in flüssiger oder viskoser Form vorliegende, Uretdiongruppen und gegebenenfalls freie Isocyanatgruppen aufweisende Polyadditionsverbindung auf der Basis aliphatischer und/oder cycloaliphatischer Diisocyanate und (C) mindestens einen aktiven oder einen reaktiv aktivierbaren Lewissäure-Katalysator und (D) weitere aus der Urethanchemie bekannte Katalysatoren und (E) an sich bekannte Hilfs- und Zusatzmittel, wobei D) und E) zugegeben sein können.

2. Massen gemäß Anspruch 1, bei der die Komponente A) aus einer Hydroxylgruppen aufweisenden polymeren Verbindung besteht, wie z. B. Polyacrylate, Polyether, Polyester und Oligo- bzw. Polyepoxide.

3. Massen gemäß Anspruch 1, bei der die Komponente B) aus einer Uretdiongruppen und gegebenenfalls freie Isocyanatgruppen aufweisenden Polyadditionsverbindung auf Basis von Isophorondiisocyanat und/oder Hexamethylendiisocyanat besteht.

4. Massen gemäß Anspruch 1, bei dem das reaktive Agens eine Epoxyverbindung und/oder eine Oxazolinverbindung ist.

5. Massen gemäß Anspruch 1, bei der die Komponente C) aus mindestens einem metallorganischen Katalysator der allgemeinen Formel



in welcher
Me = Metall

R = Alkylrest und
X = Carboxylatrest bedeutet,
besteht.

6. Massen gemäß Anspruch 1, bei der die Komponente C) aus mindestens einem metallorganischen Katalysator der allgemeinen Formel



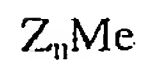
in welcher

Me = Metall

R = Alkylrest und

Y = Alkoholatrest bedeutet,
besteht.

7. Härtbare Masse gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente C) aus mindestens einem metallorganischen Katalysator der allgemeinen Formel



in welcher

Me = Metall

Z = Acetylacetonatrest und

n = 2 oder 3 bedeutet,

besteht.

8. Massen gemäß Anspruch 1, bei der die Komponente C) aus mindestens einem Derivat eines metallorganischen Katalysators gemäß den Ansprüchen 5 bis 7 besteht.

9. Massen gemäß Anspruch 1, bei der die Komponente C) aus beliebigen Mischungen der genannten metallorganischen Katalysatoren und Derivate gemäß der Ansprüche 5 bis 8 besteht.

10. Massen gemäß Anspruch 1, bei der die Komponente D) aus nucleophilen Substanzen besteht.

11. Verfahren zur Herstellung von härtbaren, uretdiongruppenhaltigen Massen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, bei dem als Ausgangsstoffe unvernetzte Massen, bestehend aus (A) einer, endständige und/oder seitenständige Hydroxylgruppen aufweisenden, linearen oder verzweigten Bindemittel-Komponente mit einer OH-Zahl von 25 bis 400, bevorzugt von 25 bis 200 und einem mittleren Molekulargewicht von 400 bis 20.000, bevorzugt von 1.000 bis 10.000, die oberhalb der Reaktions- oder Verarbeitungstemperatur in flüssiger oder viskoser Form vorliegt, wobei (A1) entweder die Bindemittelkomponente frei von Carboxylgruppen ist, oder (A2) die Konzentration an Carboxylgruppen kleiner ist als die Konzentration an aktivem Katalysator (C) oder (A3) bei einer höheren Konzentration an Carboxylgruppen gegenüber der eingesetzten Katalysatorkonzentration (C) eine solche Menge an reaktivem Agens zugegeben wird, die zur Blockierung der Menge an Carboxylgruppen notwendig ist, um eine notwendige Konzentration an aktivem Katalysator (C) zu realisieren, und (B) einer oberhalb der Reaktions- oder Verarbeitungstemperatur in flüssiger oder viskoser Form vorliegenden, Uretdiongruppen und gegebenenfalls freie Isocyanatgruppen aufweisenden Polyadditionsverbindung auf der Basis aliphatischer und/oder cycloaliphatischer Diisocyanate und (C) mindestens einem aktiven oder einem reaktiv aktivierbaren Lewissäure- Katalysator und (D) weiteren, aus der Urethanchemie bekannte Katalysatoren und (E) an sich bekannten Hilfs- und Zusatzmitteln, wobei D) und E) zugegeben sein können, eingesetzt werden, diese Ausgangsstoffe in Lösung und/oder in Schmelze längstens bis eine Molmassenerhöhung nachweisbar ist, homogenisiert werden, danach die Lösung oder die Schmelze schnell unterhalb der Reaktionstemperatur der Masse abgekühlt wird und anschließend eine Lagerung der härtbaren Masse erfolgen kann und danach oder an die Abkühlung anschließend die Weiterverarbeitung der härtbaren Masse zur vollständigen Vernetzung durchgeführt wird, wobei die Temperatur solange linear und/oder nichtlinear erhöht und/oder bei Reaktionstemperatur konstant gehalten wird, bis über DSC-Messungen im wesentlichen keine Reaktionswärme mehr nachweisbar ist.

12. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem die Homogenisierung der härtbaren Massen in Schmelze in einem Labor-knetter oder einem Co-Knetter und/oder einem Extruder erfolgt.

13. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem die Homogenisierung der härtbaren Massen bei Temperaturen kleiner gleich 110°C, bevorzugt zwischen 50 und 100°C erfolgt.

14. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem die Homogenisierung der härtbaren Massen bis 30 min durchgeführt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem die Abkühlung unter die Reaktionstemperatur nach der Homogenisierung der härtbaren Massen durch Einbringen der Schmelze in flüssigen Stickstoff oder durch Aufbringen auf ein Kühlband erfolgt.

16. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem mindestens eine der Komponenten (A) bis (E), bevorzugt (A) und (B) in flüssiger Form eingesetzt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem die Temperatur in einem Bereich von bevorzugt 20 K oberhalb der Homogenisierungstemperatur bis maximal 190°C, vorzugsweise bis 160°C, linear und/oder nichtlinear angehoben wird.

18. Verwendung der Massen nach den Ansprüchen 1 bis 10 zur Beschichtung von hitzeresistenten und thermolabilen Substraten, zur Verkapselung von Bauteilen, als verarbeitbare, härtbare Formmasse und als thermisch härtbare Spachtelmasse.